

優先権証明書補完



優先権	第一回の国名	第一回の出願日	出願番号
主 張	アメリカ合衆国	1973年6月7日	第2,348,882号
	アメリカ合衆国	1973年6月11日	第2,348,882号
		1973年 月 日	第 号

(¥2,000)

## 特 許 願

特許庁長官 殿

昭和48年6月5日

## 1. 発明の名称

結晶性リン-バナジウム混合酸化物組成物

## 2. 発明者

居 所 アメリカ合衆国カリフォルニア州パークレー、  
インディアン ロック アベニュー 882

氏 名 ロナルド、アラン、シヤイダー (ほか 名)

## 3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国カリフォルニア州サンフランシスコ  
ブッシュストリート 200番

名 称 シエプロン、リサーチ、コンパニー

(代表者) ジェームズ、アリソン、ナカナン、ジュニーア

国 籍 アメリカ合衆国

## 4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1

電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表 者)

氏 名 (6669) 弁護士 浅 村 皓 (ほか 3 名)

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

結晶性リン-バナジウム混合酸化物組成物

## 2. 特許請求の範囲

5 価のリン-バナジウム及び酸素を含む結晶性リン-バナジウム混合酸化物組成物において、前記のバナジウムが約 + 3.9 ないし + 4.6 の範囲内の平均原子価を有すること、前記の酸化物が 1 に対し約 0.9 - 1.8 の範囲内のバナジウムに対するリンの原子比及び 8 当たり約 7 ないし 50 平方メートルの範囲内の固有表面積を有することを特徴とする前記の組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は飽和炭化水素フィードと共の使用に特に適した改良された炭化水素酸化触媒に係る。更に特に、本発明は改良された酸化バナジウム-酸化リン複合体に係る。なお更に特に、本発明は前記の触媒を使用して蒸気相プロセスで n-ブタンから無水マレイン酸の製造に係る。

n-ブタンは無水マレイン酸の製造のためにフ

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 50-35088

④ 公開日 昭 50. (1975) 4. 3

② 特願昭 48-67688

② 出願日 昭 48. (1973) 6. 15

審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号

6514 4A

6529 43

② 日本分類

13(9)G112

16 B632.1

① Int. Cl<sup>2</sup>

B01J 23/20

B01J 27/16

C07D209/34

ードとして使用できることは当業者に公知である。n-ブタンは石油精製ストリームから入手できかつマレイン酸プロセスに対するフィードとして比較的低廉である。それにもかかわらず、無水マレイン酸の製造に対するプロセスフィードとして n-ブタンの使用は殆ど又は全くない。何故であろうか? n-ブタンの部分酸化に対する公知の触媒が不満足であるように思われる。非常に活性の触媒が酸化に対して必要である。しかもこの特性自体は酸化が酸化炭素に対する全体酸化よりむしろ選択的部分酸化である要件と両立し難い傾向にある。即ち、無水マレイン酸への n-ブタンの酸化に対する現在公知の触媒は、一般に、比較的劣った選択性を有する。

n-ブタンから無水マレイン酸の製造に関する当技術の代表的記載は米国特許 No 3,293,268 を含む。

無水マレイン酸への n-ブタンの酸化において優れた活性と改良された選択性を有する触媒が現在発見された。

これは酸化バナジウムと酸化リンの結晶性複合体又は錯体であり、これは次のものを有する：

1)  $g$  当たり約7ないし50平方メートルの範囲内の混合酸化物自体の固有の表面積；

2) 各々、1に対し0.9 - 1.8の範囲内のバナジウムに対するリンの原子比；

3) + 3.9ないし4.6の範囲内のバナジウムに対する平均原子価を有する酸化バナジウム成分；及び

4) 約+5のリンに対する平均原子価を有する酸化リン成分。

本発明で使用されるように、混合酸化物の固有表面積により支持体又は担体の不存在で、材料それ自体の表面積を意味する。

この新規な結晶性組成物は本質的に有機の溶媒からバナド-ホスフェート (Vanado-Phosphate) 混合酸化物錯体の沈殿によつて製造される。少量の水が媒体中に存在でき、かつ実際に沈殿物に結合された水又は水生成成分は満足すべき選択性と活性とを有する触媒を得るために必要であると思わ

スラリに無水塩化水素ガスの流れを通すことによつて五酸化バナジウムがイソプタノールに溶解される。生成する溶液は赤褐色であり、かつ塩化水素ガスで殆ど飽和される。イソプタノール中でオルトリン酸 ( $H_3PO_4$ ) の溶液と混合するために準備される。

前記のように製造された酸化バナジウムの溶液とリン酸溶液に適合するのに十分に大きなガラス蒸留器でイソプタノールに結晶性100%オルトリン酸を添加することによつてオルトリン酸溶液が製造される。酸の各モルに対して約100%の容量のイソプタノールが使用されることが望ましい。溶解された酸化バナジウムの赤褐色溶液の添加の際に、1.2のバナジウムに対するリンの原子比を生ずる様に十分なオルトリン酸が容器に装入される。容器はかきまぜ、温度調節、遠流赤褐色溶液の導入及び水蒸気の排出のために備付けられている。

第二の容器においてリン酸溶液に赤褐色溶液の導入後、生成する溶液の温度が遠流温度、即ち約

れる。触媒形成沈殿中に媒体に大量の水の存在は比較的固有の表面積を有する本願の新規な混合酸化物触媒の形成を阻止する。この沈殿は有機溶媒の蒸発によつて行なわれる。生成する結晶性固体は溶媒を含まず、かつ次に酸化触媒として使用のため空気中で加熱することによつて活性化される。活性化工程は酸化触媒として使用のため沈殿されかつ乾燥された混合酸化物（即ちこれは触媒前駆体である）を調整する必要がある。活性化中結合水（明らかに水和の水）、又は水と有機溶媒との混合物が蒸発し、かつ結晶相変化が起こる。

本発明の結晶性バナド-ホスフェート混合酸化物の製造に対する好適法において、粉碎された五酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) とイソプタノールが、かきまぜ、温度調節、イソプタノールへのガスの導入及び水蒸気の排出のために備付けられたガラス蒸留器に装入された。五酸化バナジウムの  $g$  の各組成重量に対して約1.8のイソプタノール溶媒が使用される。次に生成するスラリがかきまぜられ、かつ30ないし40℃の温度に保ちながら

110℃へ上げられ、かつ約1.5時間の間保たれる。溶液は色彩で、通常緑がかつた褐色に変わることと反応の証拠が顕著である。その後、遠流冷却器が外されかつイソプタノールが反応混合物から蒸留される。遠流における前記の加熱と続く蒸留中、塩化水素ガスが溶液から発生しかつ排気される。

加熱が続けられかつ揮発物、主としてイソプタノールと塩化水素が発生すると、溶液の色彩が変化し続ける；移行的にこれは緑又は青の種々の色合い、+4原子価（酸化）状態におけるバナジウムと結合した彩色をとる。最後に、約3分の2の溶媒が発生した後、溶液は緑<sup>色</sup>がかつた青色に薄<sup>色</sup>した。若干の薄青色の沈殿物が通常この時に濃縮物中に存在する。残りの揮発物は、150℃に保たれた通気炉中で緩く移わられたガラス容器に濃縮物を置くことによつて都合良く除去される。生成する沈殿固体が実質上一定の重量に達するまで乾燥が続けられる。

乾燥された沈殿物は活性化後約  $23 \text{ m}^2 / \text{gr}$  の

表面積(BET-方法)を有する均一な、非常に暗い緑灰色固体である。固定床の用途のためにこれは粉碎されかつ20-28メッシュ(タイラーふるい)寸法までふるいにかけられる。

活性化のため下記のスケジュールが実施される;

1. 1.5 容量/容量/分で流れる空気流で380℃まで前駆体を加熱する。熱入力は分当り3℃の温度増加の割合を生ずる。
2. 380℃の温度と2時間同一空気流割合を保つ。
3. 1.5 容量/容量/分の流速で床(10インチ×0.5インチ直径管)を通して、空気中に1.5 容量%のプタンの、空気-プタン混合物を通しながら、分当り3℃の割合の増加で380℃から480℃へ温度を増大する。
4. 前記のように空気-プタン流速を続けながら約16時間480℃に前駆体を保つ。
5. 温度を480℃から420℃へ下げかつ次に空気-プタン流速を1000時<sup>-1</sup>(17 容量/容量/分)のVHSVに増大する。

活性度の指標として、前記の条件下90%変換に要した温度「標準活性度」と定義される。収量は供給された炭化水素100ポンド当り製造された無水マレイン酸のポンドとして、かつ選択度は変換されたフィード100ポンド当り製造された無水マレイン酸のポンドとして定義される。

#### 表面積

使用された有機溶媒系の変異及びある程度活性化工程に応じて、表面積(BET法-エッチ・ブルナル、ピー・エッチ・エメット、及びイー・テラー(H. Brunaur, P. H. Emmett and E. Teller), JACS, 60巻、309頁(1938)参照)はg当り7ないし50平方メートル及びそれ以上の範囲に及ぶ。好適な混合酸化物触媒は10ないし50 m<sup>2</sup>/gr 及びそれ以上の範囲内の表面積を有する。一般に、固有表面積が大きくなる程、触媒はより活性になりかつ飽和炭化水素フィードの酸化に使用のために触媒が満足すべきである温度がより低くなる。

#### P/V原子比

6. 最後にプタン変換が90%になるまで必要に応じて温度を上下に調整する。

通常触媒性能は6ないし36時間の短いランの後安定する。活性化触媒は一般に400℃以下、通常365-390℃の範囲内である標準活性度(下記の論議を参照せよ)とg当り約23平方メートルの表面積(BET)を有する。この触媒は反応器に供給されたn-プタン100g当り無水マレイン酸105g又は変換されたn-プタン100g当り無水マレイン酸117gを生ずる。

#### 標準触媒試験

この酸化触媒の信頼し得る比較を得るために、標準試験が必要でありかつ開発された。20/28メッシュ混合酸化物10gが半インチステンレス鋼反応器へ装入された。活性化後、空気中に1.5 容量%のn-プタンのフィードを使用して、1000時<sup>-1</sup>の空間速度(0℃かつ1気圧/容量/時での容量)で性能が測定された。その性能が24時間にわたって殆ど変らなくなるまで触媒は流れに残された。

この沈殿混合酸化物は一般に1に対し0.9-1.8好ましくは各々1に対し1.0-1.5の範囲内にある、バナジウムに対するリンの原子比を有すべきである。

#### バナジウム成分の平均原子価

本発明の活性化された混合酸化物中のバナジウムの平均原子価は一般に3.9ないし4.6の範囲内にある。この平均原子価が4.1ないし4.4の範囲内にある時良好な結果が得られると思われる。

#### B-相含量

この酸化触媒の選択性は特定の結晶構造である複合体の比率の直接関連することが判明した。参照のためにかつこの複合体構造の言及又は認識は当技術においてないようであるので、これはB-相と称される。B-相構造を有する触媒は下記の第1表に列挙するように、特性粉末X線回折パターン(Cuka)を示す。

第 I 表

d (オングストローム)	線位置 2θ、度	強度、I
6.3	14.2	10
4.8	18.5	7
3.9	23.0	100
3.13	28.5	58
2.98	30.0	29
2.65	33.8	7

完全な粉末 X 線回折データから得られるように、B-相のためのユニットセルの寸法は  $a = b = 19.2 \text{ \AA}$ 、及び  $c = 7.8 \text{ \AA}$  である。結晶相は六方構造である。

少なくとも 25 名の B-相含量と  $10 \text{ m}^2/\text{gr}$  以上の範囲の固有表面積とを有するリン-バナジウム混合酸化物は飽和炭化水素フィードの蒸気相部分酸化において良好な活性と選択性を示す。結果に、これらの複合体が好適である。50%以上の B-相含量を有するものは、一般に、優れた活性

酸化物の製造のために種々の代表的な有機溶媒の使用を示す。実施例 15-19 は触媒表面積及び/又は活性度に対する水の効果を示す。実施例 20 と 21 は溶媒の不存在で製造された触媒の例である。

第 II 表

反応体	名称
1. $\text{VOCl}_3 + 1.2 \text{ H}_3\text{PO}_4 + \text{XH}_2\text{O}$	A
2. $\frac{1}{2} \text{ V}_2\text{O}_5 + 1.2 \text{ POCl}_3 + \text{XH}_2\text{O}$	B
3. $\frac{1}{2} \text{ V}_2\text{O}_5 + 1.2 \text{ H}_3\text{PO}_4 + \text{XH}_2\text{O} + \text{HCl}$ (過剰) <sup>a</sup>	C
4. $\text{NH}_4\text{VO}_3 + 1.2 \text{ POCl}_3 + \text{XH}_2\text{O}$	D
5. $\frac{1}{2} \text{ V}_2\text{O}_5 + 0.5 \text{ POCl}_3 + 0.7 \text{ H}_3\text{PO}_4$ + $\text{XH}_2\text{O} + \text{HCl}$ (過剰) <sup>a</sup>	E
6. $\frac{1}{4} \text{ V}_2\text{O}_5 + \frac{1}{4} \text{ V}_2\text{O}_5 + 1.2 \text{ H}_3\text{PO}_4$ + $\text{XH}_2\text{O} + \text{HCl}$ (過剰) <sup>a</sup>	F
7. $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (-85%)	G

(a)  $\text{V}_2\text{O}_5$  の溶解まで反応体中へ起泡したガス状  $\text{HCl}$ 。

と選択性を有し、かつ最も適している。与えられた複合体中の B-相の相対量はナショナル・ビューロー・オブ・スタンダード (参照、米国商務省、N.B.S. モノグラフ 25、セクション 6、3 頁) の方法によつて好都合に測定される。この方法で  $\alpha$ -アルミナが内部標準として使用されかつ混合酸化物と  $\alpha$ -アルミナとの 5:1 (重量) 混合物のための X 線回折パターンが得られる。 $\alpha$ -アルミナ基準の  $d = 2.085 \text{ \AA}$  線に対する混合酸化物の  $d = 3.9 \text{ \AA}$  線の強度 (I) の比率は与えられた複合体に対する B-相含量の相対量の測定値である。大体 100% B-相を有する混合酸化物の試料を用いて、強度の比は 5:1 である。B-相含量が 25% である場合には、比は約 0.8 である。

下記の実施例は更に本発明を説明する。

ここで実質上有機の媒体を使用して種々の試料により混合酸化物組成物を製造できる。下記の第 III 表はバナジウム-リン混合酸化物の製造のため多数の代表的な反応体組合せを含む。第 IV 表で、実施例 1-14 は大きな固有表面積を有する混合

下記の第 III 表では前記に列挙されかつ名付けられた反応体の若干の組合せのために使用された製法が列挙される。二つの名称、反応体に対する大文字と方法に対する数字は下記の第 IV 表中の混合酸化物を固定するため使用される。

第 III 表

製法	名称
1. 溶液を作ること、次に溶媒を 沸騰除去して固体塊を残すこと	(1)
2. 溶液を作ること、溶媒の一部を 沸騰除去すること及び生成する沈 殿物を回収すること。	(2)
3. 溶媒なしに反応体を混合すること。	(3)
4. 溶媒なしに反応体を混合すること 及び 2 時間 900°C で融解すること	(4)

オ N 表

実施例 No	反応体 と方法	添加され た水 Mol "X"	溶 媒 (1)	触 媒 性 能 (9)			活 性 化 触 媒		
				変 換 %	温 度 ℃	収率 <sup>(2)</sup> 重量%	表面積 (BET, m <sup>2</sup> /g)	バナジウムの 酸化状態	B-相 <sup>(10)</sup> %
1	A-1	1.2	THF(3)	90	430	104	19	4.1	88
2	B-1	3.6	THF(3)	90	408	98	18	4.2	83
3	A-1	0	THF(3)	90	420	96	22	4.1	90
4	C-1	0	インプタノール	90	574	105	23	4.2	73
5	B-1	3.6	1,2-ジメトキシ- エタン	90	452	97	12	4.4	42
6	B-1	3.6	# (4)	90	422	89	15	-	-
7	B-1	3.6	# (5)	90	404	93	21	4.1	-
8	D-1	0	メタノール	90	468	90	8	4.3	81
9	D-1	0	酢 酸 (6)	90	465	76	10	-	-
10	D-1	3.6	1,2-ジメトキシ- エタン	90	472	73	11	-	27
11	D-1	0	酢 酸 (8)	90	446	73	15	-	-
12	F-1	0	ClOH <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> Cl : メタノール = 2 : 1	90	446	76	10	-	-

オ N 表 (続き)

実施例 No	反応体 と方法	添加され た水 Mol "X"	溶 媒 (1)	触 媒 性 能 (9)			活 性 化 触 媒		
				変 換 %	温 度 ℃	収率 <sup>(2)</sup> 重量%	表面積 (BET m <sup>2</sup> /g)	バナジウムの 酸化状態	B-相 <sup>(10)</sup> %
13	B-1	3.6	アセトン	90	553	25	15	4.6	-
14	F-1	0	酢酸エチル:エタノール:酢酸 10:6:1	85	510	54	-	4.1	-
水の効果									
15	F-1	0	無水酢酸	16	510	-	5	4.6	-
16	E-1	0	酢 酸 + AC <sub>2</sub> O (7)	38	510	23	16	5.9	-
17	E-2	2.0	酢 酸	90	399	92	15	4.2	-
18	D-1	5.0	酢酸:H <sub>2</sub> O = 16:5 (8)	90	424	85	11	-	-
19	F-1	20	プロピオン酸: H <sub>2</sub> O = 2:3	49	510	42	5	-	-
20	G-3	-	ナ シ	90	532	40	3	4.1	40
21	G-4	-	ナ シ	48	536	17	-	4.5	-

## 註

- (1) リンの $g$ 当り使用された溶媒500ml、  
溶媒比は容量による
  - (2) 供給されたプタンに基づく。
  - (3) テトラヒドロフラン
  - (4) 添加された $V_2O_5$ に基づいて、33重量%マ  
レイン酸
  - (5) 添加された $V_2O_5$ に基づいて、66重量%ビ  
スー(2-メトキシエチル)エーテル
  - (6)  $V_2O_5$  モル当りパラホルムアルデヒド2モル
  - (7)  $V_2O_5$  モル当り無水酢酸4モル
  - (8)  $V_2O_5$  モル当り添加されたベンズアルデヒド  
1モル
  - (9) 1,000時<sup>-1</sup>(BTP)の空間速度でかつ  
1.5容量%の空気中の $n$ -プタンを使用して測  
定した触媒性能。
  - (10) X線回折によつて測定した通り。
- 実施例1-13は、比較的高い例えば $g$ 当り7  
平方メートル以上の範囲内にある固有表面積と  
25%以上のB-相含量とを有する、酸化バナジ

ウムと酸化リンとの混合酸化物複合体が無水マレ  
イン酸への $n$ -プタンの部分酸化のための触媒と  
して優れた活性と選択性を有することを示す。

## 実施例22-28

好適具体例に記載された方法で、一連の混合酸  
化物複合体を製造し、活性化しかつ試験した、た  
だし複合体のバナジウムに対するリンの原子比  
( $P/V$ )を次の通り変えた：

0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.5 及び 1.8。活性  
化触媒のための結果の比較データは第V表に下  
記に列挙される。

第V表

実施例 No.	原子比 $P/V$	標準活性度 ℃	表面積 $m^2/g$	(1) B-相 %	(2) 収率 wt%
22	0.9	540	—	0	15
23	1.0	419	—	48	83
24	1.1	392	27	76	94
25	1.2	373	16	53	99
26	1.3	403	20	42	87
27	1.5	475	12	28	65
28	1.8	511	—	0	39

(1) X線回折分析による

(2) 標準活性度温度で供給されたプタンに基づ  
いた。

これらの実施例は触媒複合体の収率と活性度との  
両方はB-相含量に直接関連することを示す。

## 実施例29-35

具体例に記載した方法で製造した触媒、1000時<sup>-1</sup>  
の空間速度、及び1.5容量%の空気中の炭化水素  
のフィードを使用して、他の炭化水素フィードを  
酸化した。このフィードと得られた結果を第VI表  
に列挙する。

第VI表

実施例 No.	フィード 化合物	温度 ℃	変換 %	収率 wt%
29	$n$ -ペンタン	368	90	64
30	イソペンタン	380	80	56
31	メチルシクロ- ペンタン	380	91	63
32	2-ナテン	375	99	85
33	ナジエン	335	100	86
34	ベンゼン	417	92	55
35	0-オキシレン	358	90	(1)

(1) 31%フタル酸+8%無水マレイン酸

$n$ -プタンフィードが無水マレイン酸に酸化さ  
れる第V表の実施例と前記の実施例は、ここで新  
規な触媒組成物が無水マレイン酸又はフタル酸の  
製造のために分子状酸素を用いて適当な炭化水素  
フィードの部分酸化のための触媒として有用であ  
ることを示す。好適な炭化水素フィードは0-オ  
キシレンとナフタレンで例示されるように10以  
下の炭素原子を含む芳香族炭化水素、及び4ない  
し10の範囲内の炭素原子含量と少なくとも4炭素  
原子の直鎖とを有する飽和又はモノ又はジオレフ  
イン系非環状又は環状炭化水素を含む。

ここで高表面ホスフエートバナド混合酸化物  
複合体は、一般に、長い触媒寿命と選択性の優れ  
た保有を有す。活性化触媒の初期中断の後、長期  
間の連続使用が示される。かくしてストリーム上  
で1200時間の期間にわたつて、認め得る不活  
性化の証拠又は活性化の損失なしに代表的な触媒  
が使用された。これらの触媒に対して推定された  
有効寿命は8月を越え、かつ多分16月又はそれ

以上である。

炭化水素フィードの部分酸化のために通常使用される固定床又は流動床プロセス条件は、一般に、下記のような本発明の高表面混合酸化物を用いた使用に満足すべきものである：

条件	範囲
温度℃	300-500、好ましくは 325-490
圧力、気圧	0.5-10 好ましくは 1-5
触媒時間、秒	0.05-5、好ましくは 0.1-2;

及びフィード混合物、空気プラス炭化水素又は爆発性範囲外である、酸素含有ガスプラス炭化水素。

本発明の高表面混合酸化物の例外的な活性度の故に、これらは $\alpha$ -プタンの部分酸化のための触媒として使用に特に有効である。この場合に酸化条件は350-490℃、好ましくは375-475℃の範囲内の温度及び前記のような他の条件を含むことが望ましい。空気100容量当り0.5ないし1.8容量の範囲内で $\alpha$ -プタンの量を含む $\alpha$ -プタン-空気フィード混合物は固定床反応器で使用されるための好適フィード混合物である。

れるように課せられるべきではない。

本発明の実施の態様を列挙すれば次の通りである。

- (1)(a) パナジウム平均原子価が約4.1ないし4.4の範囲内にある；
- (b) パナジウムに対するリンの原子比が1に対し1.0-1.5の範囲内にあり；そして
- (c) 固有表面積が $g$ 当り10ないし50平方メートルの範囲内にある、  
特許請求の範囲の組成物。
- (2) 前記の混合酸化物が約25%以上のB-相含量を有する特許請求の範囲の組成物。
- (3) 前記の混合酸化物が50ないし100%の範囲内のB-相含量を有する上記(1)の組成物。
- (4) 不活性支持体上に配置された特許請求の範囲の組成物。
- (5) 本質的に5価のリン、パナジウム及び酸素からなる結晶性リン-パナジウム混合酸化物組成物において、このパナジウムが約+4.1ないし4.4の範囲内に平均原子価を有すること；前記

流動床反応器の場合には、更に濃縮されたフィードストリームが満足すべきでありかつ空気に対する炭化水素の容量比の範囲は0.5-10ないし100の程度でよい。

本発明の混合酸化物は通常の方法、粉砕すること、ふるい分けること等で所望の通り整粒されかつ使用される。これらはまた細分されかつ適当な液体媒体にスラリー化されかつ所望の通り押出され又はペレット化される。同様にこれらは細分され、通常の結合剤と共に、又はなしで、適当な液体媒体にスラリー化され、かつ所望の通り、例えば球状に成形され、又はアルミナナタニア、シリコンカーバイド、シリカケイ酸土、軽石等のような適当な不活性支持体上に配置される。別法として、本質的に有機の媒体中で酸化物の濃縮物に担体を加えること及び有機溶媒を蒸発することにより混合酸化物が不活性担体上に配置され得る。

明らかに、従来のようにかつ例示された本発明の変更と変型が本発明の意義から逸脱することなくなされ得る。従つてこの限定はクレームに示す

の混合酸化物が約1.2のパナジウムに対するリンの原子比、 $g$ 当り約25平方メートルの固有表面積及び25%以上のB-相含量を有することを特徴とする前記の組成物。

- (6) 無水マレイン酸及び無水フタル酸からなる群から選択された酸無水物の製造のための方法において、炭化水素フィードと空気との混合物又はこのフィードと分子状酸素含有ガスとの混合物を、本質的にリン、パナジウム及び酸素からなる結晶性リン-パナジウム混合酸化物組成物と接触することにより約300ないし500℃の範囲内の温度で炭化水素フィードを部分的に酸化すること、しかも前記のパナジウムは約+3.9ないし4.4の範囲内の平均原子価を有し、前記の酸化物は1に対し約0.9-1.8の範囲内のパナジウムに対するリンの原子比、及び $g$ 当り約7ないし50平方メートルの範囲内の固有表面積を有し、かつ前記の炭化水素フィードは0-キシレン及び4ないし10の範囲内の炭素原子含量と少なくとも4の炭素原子の直鎖を有す

る、飽和又はモノ又はジオレフィン系非環状又は環状炭化水素からなる群から選択されることを特徴とする前記の方法。

(7) 前記の方法がロ-プタンでありかつ前記の温度が約350℃ないし490℃の範囲内にある前記(6)の方法。

(8) 前記のフィードがロ-プタンでありかつ前記の温度は375℃ないし475℃の範囲内にある前記(6)の方法。

(9) 前記の混合酸化物がg当たり約10ないし50平方メートルの範囲内の固有表面積及び25%以上のB-相含量を有する前記(6)の方法。

(10) 無水マレイン酸の製造のための方法において、ロ-プタンフィードと空気とを、本質的にリン、バナジウム及び酸素からなる結晶性リン-バナジウム混合酸化物組成物と混合して、接触することによつて約375ないし475℃の範囲内の温度でロ-プタンフィードを部分酸化すること、しかも前記のバナジウムが約+4.1ないし4.4の範囲内の平均原子価を有し、前記の混合

酸化物は約1.2のバナジウムに対するリンの原子比、g当たり約23平方メートルの固有表面積及び約50%以上のB-相含量を有することを特徴とする前記の方法。

(11) 本質的に5価のリン、バナジウム及び酸素からなる結晶性リン-バナジウム混合酸化物組成物において、前記のバナジウムが約+3.9ないし+4.6の範囲内の平均原子価を有し、前記酸化物が1に対し約0.9-1.8の範囲内のバナジウムに対するリンの原子比、g当たり約7ないし50平方メートルの範囲内の固有表面積を有し、及び前記の結晶が寸法 $a=b$ は約19.2Å及び $c$ は約7.8Åのユニットセルを有することを特徴とする前記の組成物。

(12) a) バナジウムの平均原子価が約4.1ないし4.4の範囲内にある；

b) バナジウムに対するリンの原子比が1に対し1.0-1.5の範囲内にある；及び

c) 固有表面積がg当たり10ないし50平方メートルの範囲内にある、前記(11)の組成物。

(13) 前記の混合酸化物が約25%以上のB-相含量を有する前記(11)の組成物。

(14) 前記の混合酸化物が50ないし100%の範囲内にあるB-相含量を有する前記(12)の組成物。

(15) 不活性支持体の上に配置された前記(11)の組成物。

(16) 本質的に5価のリン、バナジウム及び酸素からなる結晶性リン-バナジウム混合酸化物組成物において、このバナジウムが約+3.9ないし+4.6の範囲内の平均原子価を有し、前記の酸化物が1に対して約0.9-1.8の範囲内のバナジウムに対するリンの原子比及びg当たり約10ないし50平方メートルの範囲内の固有面積を有し、前記の結晶は、 $\alpha$ -アルミナに対して混合酸化物の5ないし1の重量比で $\alpha$ -アルミナと混合した時、混合物の $d=2.085$ Å線に対して $d=3.9$ Å線の強度の比が少くとも約0.8である、X線粉末回折パターン(oukd)を示すことを特徴とする前記の組成物。

(17) 前記の強度の比が約1.6以上である前記(16)の

組成物。

(18) 前記の比が約1.6以上であり、前記の固有表面積がg当たり約23平方メートルであり、かつバナジウムに対するリンの原子比が約1.2である前記(16)の組成物。

(19) 前記のバナジウムに対するリンの原子比が1に対して1.0-1.5の範囲内にあり、かつ前記のバナジウムの平均原子価が約4.1ないし4.4の範囲内にある前記(16)の組成物。

(20) 無水マレイン酸及び無水フタル酸からなる群から選択された酸無水物の製造のための方法において、炭化水素フィードと空気との混合物又はこのフィードと分子状酸素含有ガスとの混合物を、本質的にリン、バナジウム及び酸素からなる結晶性リン-バナジウム混合酸化物組成物に接触することによつて約300ないし500℃の範囲内の温度で炭化水素フィードを部分酸化すること、しかも前記のバナジウムは約+3.9ないし4.6の範囲内の平均原子価を有し、前記の酸化物は1に対し約0.9-1.8の範囲内のバ



ナジウムに対するリンの原子比、及び当り約  
7ないし50平方メートルの範囲内の固有表面  
積を有し、かつ前記の炭化水素フィードは10  
以下の炭素原子を含む芳香族炭化水素  
及び4ないし10の範囲内の炭素原子含量と少  
くとも4の炭素原子の直鎖とを有する飽和又は  
モノ-又はジオレフィン系非環状又は環状炭化  
水素からなる群からなる群から選択されること  
を特徴とする前記の方法。

20 前記のフィードがベンゼンである前記の方  
法。

代理人 浅 村 皓

外 5 名

### 5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1 通 (4) 委任状及其の訳文 各 1 通  
(2) 明 細 書 1 通 (6) 優先権証明書及びその訳文 1 通 通て補充致します  
(3) 特 許 願 書 1 通 (7) 特 許 願 書 1 通 通て補充致します

### 6. 前記以外の発明者、特許出願人又は代理人

(1) 発 明 者

(2) 出 願 人

### (3) 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1  
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)  
氏 名 (7204) 弁 理 士 浅 村 皓  
居 所 同 所  
氏 名 (6926) 弁 理 士 寺 崎 孝 一  
居 所 同 所  
氏 名 (6772) 弁 理 士 西 立 人

## 手 続 補 正 書 (目録)

昭和48年 8 月 28 日

特許庁長官殿

### 1. 事件の表示

昭和48年特許願第 67688 号

### 2. 発明の名称

結晶性リン-バナジウム混合炭化物  
炭化物組成物およびその製造方法

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所  
氏 名 (名) シェブロン・リサーチ・コンパニー

### 4. 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1  
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)  
氏 名 (6689) 浅 村 皓

### 5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

### 6. 補正により増加する発明の数 /

### 7. 補正の対象 明細書の発明の名称の欄

特許請求の範囲の欄

### 8. 補正の内容 別紙のとおり

(1) 発明の名称を下記のとおりに訂正する。

「結晶性リン-バナジウム混合炭化物炭化組成物およびその製造方法」

(2) 特許請求の範囲を別紙のとおりに訂正する。

(特許請求の範囲第2項を追加する)

2 特許請求の範囲

- (1) 5価のリン、バナジウム及び酸素を含む結晶性リン-バナジウム混合酸化物酸媒組成物において、前記のバナジウムが約+3.9ないし+4.6の範囲内の平均原子価を有すること、前記の酸化物が約0.9-1.8:1の範囲内のリン:バナジウムの原子比及び8当り約7ないし50平方メートルの範囲内の固有表面積を有することを特徴とする前記の酸媒組成物。
- (2) バナジウム酸化物またはその前駆体とリン酸化物またはその前駆体とを有機酸媒中において反応させてリン-バナジウム混合酸化物を得、前記混合酸化物を有機酸媒から分離しそして、得られる混合酸化物を加熱処理により活性化して必然とする酸媒組成物を得ることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の酸媒組成物の製造方法。